

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-013037

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

C09K 21/02
C09K 21/10
C09K 21/14
D06M 11/32
D06M 13/342
D06M 23/12
D21H 21/34

(21)Application number : 07-187692

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 03.07.1995

(72)Inventor : GOTO SHIGERU
OSHINO SHINICHI
MASUKO ICHIHIRO
MASUDA HIROSHI
SERIZAWA HIROSHI

(54) CAPSULED FLAME RETARDANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-insol. granular flame retardant which exhibits an excellent flame retardant at a low loading without detriment to base material by capsuling a water-sol. component contg. a flame retardant with a coating agent.

SOLUTION: A water-insol. granular flame retardant is obtd. by capsuling a water-sol. component contg. a flame retardant with a coating agent. Examples of the flame retardant are an inorg. acid, an ammonium salt, a guanidine salt, and a metal salt; pref. examples are sulfamic acid, sulfuric acid, boric acid, ammonium sulfamate, ammonium sulfate, and ammonium phosphate. The coating agent is pref. based on a polyamide resin, a methacrylic resin, a styrene-methacrylic resin, a styrene resin, or an acrylic resin. Thus, a water-insol. granular flame retardant is obtd. by coating a composition imparting retardancy with a coating agent by a chemical or physicochemical method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-13037

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 21/02			C 0 9 K 21/02	
	21/10		21/10	
	21/14		21/14	
D 0 6 M 11/32			D 0 6 M 23/12	
	13/342		11/04	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-187692

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月3日

(71) 出願人 000004592

日本カーバイド工業株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

(72) 発明者 後藤 茂

神奈川県相模原市橋本3-22-10の501号

(72) 発明者 押野 進一

神奈川県平塚市中原2-18-3

(72) 発明者 増子 一大

栃木県佐野市米山南町53-2-103

(72) 発明者 増田 洋

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業佐野寮

(72) 発明者 芹沢 洋

埼玉県加須市花崎1-37-41

(54) 【発明の名称】 カプセル化された難燃剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 水可溶性であるために、紙などのセルロース系基材に用いると強度低下や吸湿性を生じて難燃材として用いることが困難であった水可溶性物質をカプセル化することにより、基材に悪影響を与えることなく少量で優れた難燃性を持つ微粒子状難燃剤を提供する。また、これらの難燃剤を用いた、強度低下、吸湿が少なくかつJ I Sの防炎性基準に適合する耐湿性難燃性基材を提供する。

【構成】 無機酸、アンモニウム塩、金属塩等の水可溶性難燃性物質を、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂等でカプセル化してなる水不溶性微粒子状難燃剤、及び前記難燃剤を保持させた耐湿性難燃性基材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 難燃性を付与する物質を含む水可溶性成分を被覆剤によってカプセル化した水不溶性粒子状難燃剤。

【請求項2】 難燃性を付与する物質が、無機酸、アンモニウム塩、グアニジン塩及び金属塩よりなる群から選ばれた1種または2種以上の物質である、請求項1記載の水不溶性粒子状難燃剤。

【請求項3】 難燃性を付与する物質が、スルファミン酸、硫酸、ほう酸、リン酸及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた1種または2種以上の物質である請求項2記載の水不溶性粒子状難燃剤。

【請求項4】 被覆剤が、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂またはポリスチレン樹脂である請求項1～3項記載のいずれか1項記載の水不溶性粒子状難燃剤。

【請求項5】 請求項1～4項いずれか1項記載の水不溶性粒子状難燃剤を含有する耐湿性難燃性基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、被覆剤によってカプセル化された水不溶性粒子状難燃剤及びそれを含有する耐湿性難燃性基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 今日、セルロース系材料、合成樹脂材料は多様な用途に使用されているが、特に建築用の内装等に使用される場合、基本的に易燃性であるため防燃処理は火災防止のために重要である。近年難燃性の要求水準が高まっており、より難燃性の高い基材が要求されている。しかしながら、これらの素材の難燃化は耐熱性、防炎性を付与すると同時に、他の諸物性に悪影響を与えないこと、すなわち、吸湿性の増加、強度の低下、変色等が起こらないことが必要であり、諸条件を満たす難燃剤は限られたものであった。

【0003】 例えば木材、紙類、木質ボード等のセルロース系材料用難燃剤として特公昭2-25448号、特公昭56-42584号、特公昭58-29344号等にはスルファミン酸グアニジン、ジシアンジアミド、ジシアンジアミドのメチロール化物等の組み合わせが開示されている。

【0004】 しかしながら、これらの難燃剤は、セルロース基材の強度低下や変色等は比較的少ないものの、十分な難燃性を付与するためには基材重量に対し20%程度保持させる必要があり、この保持量においては、基材の強度低下や変色が著しくなるばかりか、吸湿によりべとつくなどの不都合があった。また、用途によってはさらに強い難燃性が要求されており、そのためには、30～40%の付着量が必要となってくるため、高難燃化のためには、使用が困難であった。

【0005】 そこで特開昭58-109577号、特開平6-172615号には、難燃性の高い硫酸アンモニ

ウムと改質剤を併用し、少量の難燃剤で難燃性を高める試みがなされている。しかしながら、これらの水溶性難燃剤はセルロース基材に対して優れた難燃性を付与するものの、紙力低下や耐熱性低下の改善は不十分であり、特に湿度の影響を受けやすいため、加工後ベトついたり、白粉を生じたりした。また作業時に皮膚を刺激するなどの問題もあった為、その使用は制限されてきた。さらに、素材に抄紙時に難燃剤を添加して難燃性素材とするいわゆる内添法においては、水溶性である難燃剤の必要量を基材に保持させることは事実上困難であった。

【0006】 一方、特開昭55-118988号には、建築材料や内装用の各種プラスチック類用の、塩素系難燃剤、臭素系難燃剤、リン酸系難燃剤を樹脂でマイクロカプセル化した微粒子状難燃剤が開示されている。これらの難燃性微粒子はセルロース基材用途には難燃性能が不十分であるだけでなく、例えば紙用に使用する場合、数百 μm 程度の粒子の混入はて触りで「ブツ」を生じてしまい、また燃焼時のハロゲンガスの発生を押さえることはできなかった。また前述の水溶性難燃剤をこの方法で製造しようとしても、難燃性物質が水中にあってカプセルに内包されないため、難燃剤が粒子中にとりこまれず、生成した粒子は難燃性を有していなかった。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来技術が有していた問題点を解消しようとするものであり、基材に悪影響を与えることなく少量で優れた難燃性を持つ微粒子状難燃剤を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく研究を重ね、難燃性を付与する物質を含む水可溶性成分を被覆剤によってカプセル化した水不溶性粒子状難燃剤を完成した。

【0009】 以下本発明を詳細に説明する。本発明において難燃性を付与する物質としては、特に限定されるものではないが、例えば燐酸、縮合燐酸、スルファミン酸、硫酸、ほう酸等の無機酸類、例えば燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ほう酸アンモニウム、珪酸アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩、例えばスルファミン酸グアニジン、メチロールスルファミン酸グアニジン、硫酸グアニジン、燐酸2グアニジン、燐酸1グアニジン、メチロール燐酸グアニジン、燐酸エステルグアニジン塩、燐酸エステルジメチロールグアニジン、臭化水素酸グアニジン、テトラブロムフタル酸グアニジン、塩酸グアニジン、メチロール塩酸グアニジン、ほう酸グアニジン、テトラほう酸グアニジン等のグアニジン塩類、例えばほう砂、水ガラス、錳酸ソーダ、タンゲステン酸ソーダ等の金属塩類があげられる。

【0010】上記難燃性を付与する物質としては、燃焼時に有害なハロゲン化合物を発生しないため、ハロゲンを含まない無機酸、ハロゲンを含まないアンモニウム塩、ハロゲンを含まないグアニジン塩及びハロゲンを含まない金属塩が好ましく、さらに少量でより顕著な難燃性を示す、スルファミン酸、硫酸、ほう酸、リン酸及びスルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等がさらに好ましい。そして、上記難燃性を付与する物質を使用する際には1種または2種以上を同時に用いることが出来る。

【0011】本発明において水可溶性とは、水に多少でも溶解することをいう。このような成分は、耐湿性の低下、吸湿による成分の浸出による基材の変色・変質等の不都合があり、基材に対して大量に使用することは困難であり、また特に抄紙時に基材に大量に保持させることがきわめて難しい。

【0012】上記難燃性を付与する成分は化学的方法、例えば界面重合法、*in situ*重合法等または物理化学的方法、例えばコアセルベーション法、液中乾燥法、融解分散冷却法等により被覆剤で被覆することにより製造できる。また機械的方法、例えば気中懸濁被覆法、噴霧乾燥法、高速気流中衝撃法等により被覆しても良いが、粒子を確実に形成するためには、界面重合法、*in situ*重合法が好ましい。

【0013】上記被覆剤を構成する樹脂の成分としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリメタアクリル系樹脂、ポリスチレン-メタアクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂、あるいはメラミン樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、さらにはこれらの共重合体、ブロック重合体、グラフト共重合体及びポリマーブレンド等を用いることが出来るが、界面重合法による被覆の場合には、ポリアミド系樹脂、メタアクリル系樹脂、スチレン-メタアクリル系樹脂・スチレン系樹脂、アクリル系樹脂が好ましく用いられる。

【0014】いずれの方法による被覆の場合でもポリマー自体が水溶性の場合には、架橋等の手段を用い水不溶化する必要がある。水溶性のポリマーを不溶化する手段としては公知の技術を用いることができ、メラミン化合物、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、多価金属塩等を共存させ各架橋剤の架橋条件に合わせ架橋構造をとらせることができる。

【0015】上記被覆剤を構成する樹脂の選択は生成する水不溶性粒子状難燃剤を配合する基材に応じて適宜に選択できる。上記難燃性を付与する物質と被覆剤を構成する樹脂の配合比は、難燃性を付与する物質が10重量%以上、好ましくは40重量%以上であり被覆剤を構成

する成分が90重量%以下好ましくは60重量%以下である。

【0016】本発明の水不溶性粒子状難燃剤は、所望により様々な平均粒子系をとることができるが、分散性、難燃性、手触り感などの点から、好ましくは0.05~60 μ m、より好ましくは0.1~30 μ mさらに好ましくは0.3~15 μ mである。0.05 μ m未満では十分な強度を持った被覆膜が得られず、60 μ mを越えるとセルロース等の基材中に均一に分散しなくなるため、ざらつき感を感じるほか、難燃性も不良となる。

【0017】本発明の水不溶性粒子状難燃剤は、以上に説明した主成分の水可溶性難燃性付与性物質及び被覆剤の他に所望により、例えば界面活性剤、防錆剤、pH調整剤、吸湿防止剤等の如き他の添加剤を含有することができる。これらの添加剤の使用量は水不溶性粒子状難燃剤の難燃性その他の好ましい性質に悪影響を与えない任意の量で利用可能である。

【0018】本発明の水不溶性粒子状難燃剤は、分散液を回収して遠心分離し、乾燥することにより粉末状で得ることができる。またこの粉末を水、その他の分散媒に再分散させて用いることができる。

【0019】本発明において上記水不溶性粒子状難燃剤は、紙類、布類等のセルロース基材、各種合成樹脂に配合し、または塗布し、上記の耐湿性難燃性基材とすることができる。紙類としては、例えば壁紙、襖紙、障子紙、コーン紙等があげられ、これらは従来と同様に抄紙後上記水不溶性粒子状難燃剤エマルジョンをディッピング、コート、もしくはスプレーし、乾燥するいわゆる

「外添法」で上記難燃性基材とする事ができるが、紙の抄紙時に填料、内添サイズ剤などと一緒に上記水不溶性粒子状難燃剤を添加して抄紙する、いわゆる「内添法」により、一段加工で加工工程を合理化することもできる。このとき難燃性を付与する物質が好ましくはスルファミン酸、硫酸、リン酸及びそれらのアンモニウム塩であり、水不溶性粒子状難燃剤の粒子径が0.3~15 μ mのものが特に好ましい。

【0020】使用の際には外添法の場合、紙100部に対して水不溶性粒子状難燃剤約3~50重量部、好ましくは5~40重量部保持させるのがよく、また内添法の場合は、難燃性付与成分に換算して5~50重量部、好ましくは10~40重量部保持されるように用いるのがよい。

【0021】布類としては、例えばカーテン、フェルト、暗幕、絨毯、工事用シート、衣類、不織布、フィルター、フェルト、等があげられ、これらは従来と同様に上記水不溶性粒子状難燃剤とバインダーとを必要に応じて他の繊維加工助剤とを水性媒体中に分散させた後、ディッピング、コート、スプレー等の手段を用いることで上記難燃性基材とする事ができる。このとき難燃性を付与する物質が好ましくはスルファミン酸、硫酸、リン酸

及びそれらのアンモニウム塩であり、水不溶性粒子状難燃剤の平均粒子径が $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ のものが特に好ましい。使用の際には布類100部に対して水不溶性粒子状難燃剤約3～50重量部、好ましくは5～40重量部、用いるのがよい。

【0022】前記基材はJIS防災2級材料として、特に壁紙、襖紙、障子紙等の紙類あるいは、不織布、フェルト、カーテン等の布類に好適に使用することができる。

【0023】

【実施例】以下に実施例及び比較例により、本発明の水不溶性粒子状難燃剤及び耐湿性難燃性基材についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】※ 試験方法1 (外添法)

難燃剤粒子を固形分濃度約10%の分散液になるように調整して難燃処理液とし、この処理液を坪量で60～65g/m²の紙に 絞り率100%になるようにサイズプレス法により含浸させ、105℃に調湿したドラム型ドライヤーにて乾燥して難燃加工紙を得た。この難燃加工紙について、(1)の難燃性評価を行った。難燃性が6.3cm～6.5cmの範囲に入らない場合は固形分濃度を約1%単位で増減して前述の操作で再度難燃加工紙を調整し、難燃性評価をおこなうことを繰り返し、難燃性が6.3cm～6.6cmとなった難燃加工紙について(2)～(5)の方法で性能評価を行った。

【0025】※ 試験方法2 (内添法)

絶乾NBKP100部を水中で離解分散させ、これに難燃剤を25部添加してスラリーを調整し、さらに凝集剤として高重合度アクリル系水溶性樹脂(「ファイレックスRC104」明成化学工業(株)製)を前記の各スラリーに対しそれぞれ0.2%添加後、通常の角型手抄マシンで抄紙した。これを105℃に調湿したドラム型ドライヤーにて乾燥し、難燃加工紙を得た。この難燃加工紙について、(1)の難燃性評価を行った。難燃性が6.3cm～6.5cmの範囲に入らない場合は約1%単位でスラリー濃度を増減して前述の操作で再度難燃加工紙を調整し、難燃性評価をおこなうことを繰り返し、難燃性が6.3cm～6.6cmとなった難燃加工紙について、以下の(2)～(5)の方法で性能評価を行った。スラリー濃度を増加させても難燃性が増加しない場合は「燃焼」と評価した。

【0026】※物性測定方法

(1)難燃性

JISA1322「建築用薄物材料の難燃性試験方法」(45°メッセルバーナー法)に従って、試料を燃焼させ炭化長を測定した。

(2)引裂強度

試料を200℃×3分間オープン中で加熱処理後、ただちにJIS8116「紙の引裂強さ試験方法」に準じ、

エルメンドルフ引裂度試験機にて測定した。

(3)着色防止性

試料を200℃×5分間オープン中で加熱し、着色の程度を比較した。

5:微黄色

4:淡黄色

3:黄色

2:淡褐色

1:褐色

10 (4)吸湿性

試料を40℃、95%湿度中に24時間放置し、JISP8127「紙及び板紙の水分試験方法」に準じて水分を測定した。

(5)表面状態

難燃加工紙の表面を触手し、表面状態を評価した。

【0027】実施例1

1. 6ヘキサメチレンジアミン11.6重量部、水酸化ナトリウム8.0重量部、ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部、スルファミン酸アンモニウム100.0重量部を水100重量部に溶解したものを、クロロホルム・シクロヘキサン(1:4)混合溶液42.5重量部にソルビタンモノオレート7.5重量部を溶解した溶液に攪拌下徐々に滴下しw/o型のエマルションを作成した。このときの液滴の粒子径は平均 $5 \mu\text{m}$ 程度であった。この乳化液にクロロホルム100重量部にアジピン酸クロリド18.3重量部を溶解した溶液を強攪拌下徐々に滴下し液滴と溶媒の界面でポリアミド結合を生成させ、目的とする水不溶性粒子状難燃剤を得た。得られたマイクロカプセルの平均粒子径は $8 \mu\text{m}$ であった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0028】比較例1

スルファミン酸アンモニウム結晶(和光純薬(株)製)をボールミルで平均粒径約 $10 \mu\text{m}$ に粉碎し、試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0029】実施例2

実施例1においてスルファミン酸アンモニウムの代わりにスルファミン酸グアニジンを用いる以外は実施例1と同様な方法で水不溶性粒子状難燃剤粒子を製造したところ、マイクロカプセルの平均粒子径は $9 \mu\text{m}$ であった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0030】比較例2

スルファミン酸グアニジン結晶(和光純薬(株)製)をボールミルで平均粒径約 $10 \mu\text{m}$ に粉碎し、試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0031】実施例3

実施例1においてスルファミン酸アンモニウムの代わりに硫酸アンモニウムを用いる以外は実施例1と同様な方法で水不溶性粒子状難燃剤粒子を製造したところ、マイ

クロカプセルの平均粒子径は $8\mu\text{m}$ であった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0032】比較例3

硫酸アンモニウム結晶（和光純薬（株）製）をボールミルで平均粒径約 $10\mu\text{m}$ に粉碎し、試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0033】実施例4

50重量%スルファミン酸アンモニウム水溶液100重量部にソルビタンモノオレート2重量部を溶解しこれに10重量%アジピン酸クロリド・クロロホルム溶液50重量部を攪拌下徐々に滴下しw/o型のエマルションを作成した。これにポリオキシエチレンソルビタンモノオレート2重量部を添加し10重量%1,6ヘキサメチレンジアミン水溶液50重量部を攪拌下徐々に滴下しw/o/w型の三層エマルションを得た。この三層エマルションに10重量%水酸化ナトリウム水溶液50重量部を滴下しアミド化反応を開始させスルファミン酸水溶液を内包したマイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、 60°C の熱風乾燥機中で乾燥され目的の水不溶性粒子状難燃剤を得た。得られたマイクロカプセルの平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0034】実施例5

1重量%ポリエチレングリコール水溶液1,5重量部、0,046重量%1,6ヘキサメチレンジアミン水溶液1,5重量部、0,047重量%リン酸アンモニウム水溶液1,5重量部混合水溶液に攪拌下ソルビタンモノオレート1,5重量部、n-ヘキサン10,8重量部、クロロホルム2,7重量部の混合溶液を滴下しw/o型の乳化液を得た。さらにこの乳化液に固形分4%に調整したアジピン酸ジクロリドのクロロホルム・n-ヘキサン(1:4)溶液を攪拌下徐々に滴下し粒子径 $8\mu\text{m}$ のマイクロカプセルを得た。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0035】実施例6

水320重量部にスルファミン酸80重量部を溶解したものを2lのセパラブルフラスコに仕込み窒素を吹き込み空気を置換した。これを 80°C に昇温しジエチルアミノエチルメタクリレート40重量部及びスチレン40重量部の混合モノマーを一括で添加し 80°C で60分間保持し懸濁させた。その後8重量%過硫酸アンモニウム水溶液を添加し重合反応を開始させた。さらに5分後より8重量%過硫酸アンモニウム水溶液を60分かけ滴下し滴下終了後120分間 80°C を保ち熟成させ粒子中にスルファミン酸を含有したエマルションを得た。得られたエマルションは粒子径 $0,5\mu\text{m}$ 、固形分33%、粘度50cPsであった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0036】参考例1

メチルメタクリレート30重量部とブチルアクリレート30重量部及びアクリル酸40重量部を環流冷却器付きセパラブルフラスコに仕込み、モノマー濃度40重量%になるようにメタノールを加えた。この溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0,5重量部添加しメタノールの沸点以上に加熱し30分後同組成のモノマー溶液に1重量部溶解したものを2時間かけて滴下した、滴下終了後のメタノール溶液を1時間かけて滴下しさらに1時間熟成を行って重合反応を終了した。得られたポリマー溶液は固形分25%で粘度3,000cPであった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0037】実施例7

参考例1のポリマーをメタノールで固形分5重量%に調整した溶液100重量部に、スルファミン酸グアニジン微結晶（再結晶法により精製）5重量部を添加し超音波分散機を用い分散した。この分散液にn-ヘキサン100重量部を強攪拌下徐々に滴下しポリマーをスルファミン酸グアニジン結晶の回りに析出させ、水溶性のマイクロカプセルを得た。さらにポリマーを架橋させるために5重量%塩化アルミニウムのメタノール溶液10重量部を添加し室温で1時間攪拌を続けた。得られたマイクロカプセルは濾過しメタノール洗浄し減圧乾燥を行い目的とする水不溶性粒子状難燃剤を得た。得られたマイクロカプセルの平均粒子径は $8\mu\text{m}$ であった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0038】実施例8

環流冷却器を付けたセパラブルフラスコにn-ヘプタン100重量部及び硫酸アンモニウム結晶40重量部を仕込みこれを温浴上で 80°C に加熱し環流を開始させた。ここにエチルアクリレート2,4重量部、メチルメタクリレート7,6重量部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート1,0重量部及び重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)0,05重量部をn-ヘプタン50重量部とともに30分かけて滴下しさらに環流状態を保ったまま5時間熟成させ硫酸アンモニウム微結晶の表面に重合体を析出させ、冷却後減圧濾過し減圧乾燥して、目的とする水不溶性粒子状難燃剤を得た。得られたマイクロカプセルの粒子径は $8\mu\text{m}$ であった。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0039】実施例9

再結晶法により精製したスルファミン酸アンモニウムの微結晶10重量部を固形分5重量%に調整した参考例1のポリマー100重量部に超音波分散し、これに架橋剤グリセロールポリグリシジルエーテル1重量部を添加しスプレードライ装置を用いて平均粒子径 $20\mu\text{m}$ の水不溶性粒子状難燃剤を得た。このマイクロカプセルを用いて試験した結果を表-1、表-2に示す。

【0040】比較例4
実施例9において架橋剤を用いない以外は同様に操作し、粒子径20 μ mのマイクロカプセルを得た。
【0041】

【表-1】
【0042】
【表-2】
【表1】

【表-1】 試験方法1 (外添法) テスト結果

	難燃性付与物質	被覆剤	被覆方法	平均粒子径 (μ m)	塗工量 (%)	燃焼性 (cm)	引裂強度	吸湿性	着色性	表面状態
実施例1	メタクリル酸ブチル	メタクリル樹脂	界面重合法	8	16.5	6.4	41	8.2	5	良
比較例1	メタクリル酸ブチル	なし	---	10	10.3	6.3	11	11.5	1	良
実施例2	メタクリル酸ブチル	メタクリル樹脂	界面重合法	8	32.1	6.5	41	8.3	5	良
比較例2	メタクリル酸ブチル	なし	---	10	20.3	6.4	44	12.3	2	良
実施例3	硫酸ブチル	メタクリル樹脂	界面重合法	8	16.1	6.5	41	8.2	5	良
比較例3	硫酸ブチル	なし	---	10	15.1	6.6	15	11.5	1	良
実施例4	メタクリル酸ブチル	メタクリル樹脂	界面重合法	5	15.0	6.5	41	8.3	5	良
実施例5	メタクリル酸ブチル	メタクリル樹脂	界面重合法	8	16.8	6.5	40	8.2	5	良
実施例6	メタクリル酸ブチル	メタクリル樹脂	懸濁重合法	0.5	38.4	6.3	41	8.2	4	良
実施例7	メタクリル酸ブチル	メタクリル樹脂	コアシェル法	8	38.8	6.5	41	8.2	4	良
実施例8	硫酸ブチル	メタクリル樹脂	in situ重合	8	16.1	6.5	40	8.3	5	良
実施例9	メタクリル酸ブチル	メタクリル樹脂	気中懸濁法	20	12.0	6.4	41	8.3	5	ややざらつき
比較例4	硫酸ブチル	メタクリル樹脂	気中懸濁法	18	20.2	6.4	19	10.7	2	良
未加工紙	---	---	---	---	0	燃焼	38	8.2	5	良

【表2】

[表-2] 試験方法2 (内添法) テスト結果

	坪量 (%)	薬剤 含有率 (%)	難燃性 (cm)	引裂強度	吸湿性	着色性	表面状態
実施例1	78	16.7	6.5	35	8.4	5	良
比較例1	68	4.4	燃焼	24	10.2	2	良
実施例2	95	31.6	6.6	31	8.5	5	良
比較例2	68	4.4	燃焼	37	10.2	3	良
実施例3	78	16.7	6.4	35	8.4	5	良
比較例3	69	5.8	燃焼	28	9.4	2	良
実施例4	76	14.5	6.4	35	8.5	5	良
実施例5	77	15.6	6.5	35	8.5	5	良
実施例6	104	37.5	6.5	31	8.5	4	良
実施例7	104	37.5	6.5	31	8.4	4	良
実施例8	78	16.7	6.4	35	8.5	5	良
実施例9	74	12.1	6.5	35	8.4	5	ややざらつき
比較例4	71	8.4	燃焼	21	10.2	1	良
未加工紙			燃焼	35	8.5	5	良

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

D06M 23/12

D21H 21/34

識別記号

庁内整理番号

FI

D06M 13/38

D21H 5/00

技術表示箇所

E